

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-53768

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)6月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 8/02

識別記号

MGA

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

発明の数4(全5頁)

(21) 出願番号 特願昭62-259867  
(22) 出願日 昭和62年(1987)10月16日  
(65) 公開番号 特開昭63-105005  
(43) 公開日 昭和63年(1988)5月10日  
(31) 優先権主張番号 919529  
(32) 優先日 1986年10月16日  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 99999999  
ダウ・コーニング・コーポレーション  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド  
(番地なし)  
(72) 発明者 ジョセフ・ポール・ケネディ  
アメリカ合衆国オハイオ州アクロン・セン  
ト・アンドリュース・サークル510  
(72) 発明者 ドナルド・リチャード・ウェインバーグ  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド・  
アーバー・ドライブ4601  
(72) 発明者 レク・ウイルゼク  
アメリカ合衆国オハイオ州アクロン・クレ  
イ・ストリート1034  
(74) 代理人 弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール

審査官 板橋 一隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリル末端ポリイソブチレン重合体及びその製造法

【特許請求の範囲】

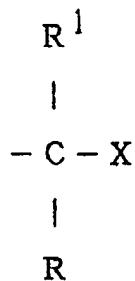
【請求項1】 フリーデルークラフト型ルイス酸の存在下で、第三塩素化ポリイソブチレンをアリルトリメチルシリランと反応させることによって、アリル末端ポリイソブチレン重合体を生成することから成る、アリル末端ポリイソブチレン重合体の製造法。

【請求項2】 四塩化チタンと三塩化ホウ素の存在下で、第三塩素化ポリイソブチレンをアリルトリメチルシリランと反応させることによって、アリル末端ポリイソブチレン重合体を生成することから成る、アリル末端ポリイソブチレン重合体の製造法。

【請求項3】 四塩化チタン、塩化アルミニウム、塩化ジルコニウム、塩化鉄、塩化バナジウム、四塩化スズおよび炭素原子1~6のアルキル基を有する塩化アルキルアルミニウムから成る群から選んだハロゲン化金属の存在

下で、第四塩素化ポリイソブチレンをアリルトリメチルシリランと反応させることによって、アリル末端ポリイソブチレン重合体を生成することから成る、アリル末端ポリイソブチレン重合体の製造法。

【請求項4】 (A) 三塩化ホウ素とイニシアター【該イニシアターは式AYnを有する化合物から選ぶ、但し式中のAは1~4のリングを有する縮合および非縮合芳香族化合物、および炭素原子3~20を有する線状および枝分れ脂肪族化合物から成る群から選び、Yは次式



(但し、式中のRおよびR<sup>1</sup>はそれぞれアルキルおよびアリールからなる群から選ぶ、Xは塩素と臭素から成る群から選んだハロゲンである)によって表される、そしてnは1~6の整数である]の存在下で、塩化メチルとヘキサンの混合体中においてイソブチレンを重合させる工程；

- (B) 前記反応混合体のヘキサン濃度を上げる工程；
- (C) 前記反応混合体へ、アリル官能性シラン〔該アリル官能性シランは式△R<sub>2-3</sub>▽SiCH<sub>2</sub>CR<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>（式中のR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>はそれぞれ水素および炭素原子1~6を有するアルキル基から成る群から選ぶ）を有する化合物から成る群から選ぶ〕と、四塩化チタンを添加することによってポリイソブチレンをアリル化する工程；
- (D) 該アリル化反応を進行させて完了させる工程；
- (E) 得られた反応混合体を塩基性水溶液に注入する工程；および
- (F) アリル末端ポリイソブチレン重合体を単離および精製する工程、から成るアリル末端ポリイソブチレン重合体の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 産業上の利用分野

最近の20年間に、種々の有機ケイ素化合物は種々の親電子試薬と反応することが示された。反応は、ケイ素から除去された1、2または3原子である多重結合を有する有機ケイ素化合物、すなわちアリールシラン、ビニルシラン、アルキニルシラン、シリル・エノール・エーテル、アリルシラン、ベンジルシラン、ホモアリルシランおよび激しい条件下でのアルキルシランと生じる。これらの反応の大部分はケイ素への中間カチオン・ベータへ導く新電子攻撃によって進行することをもくろんでいる。かかる反応はカチオン安定化のために極めて位置選択性である。シリル基は一般に後続の工程中に失われて、親電子物質および予想できる位置に多重結合を有する化合物を生じる。

有機ケイ素化合物の親電子置換は重合体合成における少なくとも追求された合成法の1つである。比較的弱く分極したSi-C結合のために、オルガノシランは弱い反応性有機金属化合物として行動する。従つて、それらは他の有機金属よりも便利に取り扱うことができる、すなわち、それらは一般に無水または不活性雰囲気を必要とせず、種々の官能基の存在下で不活性である。炭素原子に

比較的高い正電荷を帯びた炭素陽イオンまたは物質と有機ケイ素化合物の親電子置換に関する研究は少ない。アダマンチルおよび第三ブチル・ハロゲン化物は、ルイス酸の存在下で選択の不飽和有機ケイ素化合物に置換することが示された（例えば、I. Fleming et al. *Synthesis*, 1979, 446; T. Sasaki et al., *J. Org. Chem.*, 1980 (45), 3559を参照）。

#### 発明が解決しようとする問題点

ポリイソブチレンは橋かけが困難であるので用途が限定される。少量のイソブレンとの共重合は不飽和の残留位置（サイト）を与え、従つて硫黄加硫をさせることが見出された、そして第2次大戦中にブチル・ゴムの商品化をもたらした。化学的およびオゾン不活性の外に、ブチルゴムはガスに対して極低透過性であり、従つてタイヤチューブに広く使用されている。低分子量のポリイソブチレン油は最近潤滑油の粘度を高めるために使用されており、高分子量の非加硫化重合体は接着剤、コード、シーラント、および重合体添加剤に使用される。

ポリイソブチレンとポリジアルキルシロキサン、いわゆるシリコーンとの共重は望ましい材料を生成する。驚くことに、ポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリイソブチレンまたは他の有機重合体とのソフトプロツクーソフトプロツク共重合体に関する研究は極めて少ない。かかる共重合体は流体材料であることが期待される。くし型構造のPDMSポリブタジエン・ソフトプロツクーソフトプロツク共重合体は、既知であるが、PIBシリコーン・プロツク共重合体が有する耐オゾン性および耐黄変性をもたない。

ポリジメチルシロキサン重合体を有機重合体に結合させてプロツク重合体を生成する簡単な方法は、最適には末端オレフィン、H<sub>2</sub>C=CHRにSiH部分を白金触媒添加してSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Rを生成するヒドロシリル化 (hydrosilylation) 反応による方法である。

工業的には、イソブチレンは-100°Cの如き低い反応温度において塩化アルミニウムで重合される。その生成物は大部分が飽和した脂肪族末端基を有する。

不飽和の位置を有するポリイソブチレン (PIB) はイソブチレンと少量のイソブレンとの共重合によって生成することができる。得られる不飽和は加硫をさせるが、不飽和の位置が主に内部であるため、ヒドロシリル化は抑制または妨げられる。一端における末端オレフィン末端基は、塩化アリルではなくてBCl<sub>3</sub>およびCH<sub>2</sub>=CHC(H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Clとの重合を開始させることによって得られる。高分子の他端は塩化物で終結される。CH<sub>2</sub>=CHC(H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-基が末端であるけれども、それは2つのメチル基によって提供される立体障害のためにヒドロシリル化において反応性が全り強くない。その上、(AB) プロツク共重合体のみが生成する（ここでAはシリコーン・プロツクを示し、Bは炭化水素プロツクを示す）。もう1つの方法は、BCl<sub>3</sub>と共にパラ塩化ジクミルのような特殊なジ

クロロカーボン共開始剤の使用、または共開始剤として塩素を使用することによってそれぞれの末端に塩素をもつた重合体を作る方法である。その塩素末端重合体は次に、カリウム第三ブトキシドで20時間還流し、冷却、3回水洗し、乾燥することによって脱ヒドロハロゲン化して $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 基を生成する (Kennedyによる1982年8月3日付け米国特許第4,342,849号参照)。この末端不飽和PIBは徐々にヒドロシリル化を受ける。ヒドロシリル化は末端基が立体的に阻害されているので遅い。従つて、両端で迅速なヒドロシリル化を受けて (A B)<sub>x</sub>プロツク共重合体 (ここで x は 2 以上) を生成する  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{PIB}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  のような重合体を生成するために、PIBに非障害アリル、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、末端官能性を提供する迅速、簡単かつ低コストの方法を提供する必要がある。かかる材料は多くの用途、例えば電子ポツティング・ゲル、PIBをシリコーンと相溶性化する界面活性剤、感圧接着剤および非粘着性チューイング・ガムとして有用である。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は、求電子置換による第三クロロ・キヤツプド・ポリイソブチレン (PIB) のアリルトリメチルシランでのアリル化によってアリル末端ポリイソブチレンを調製する方法に関する。その合成は重合化学におけるシリル・シンソン・アリルトリメチルシラン使用の最初の例である。合成は、イソブチレンの  $\text{BCl}_3$  触媒化モノーまたはオリゴー第三塩化物「イニファー (inifer)」開始重合により始まり、続いて同一反応容器にヘキサン、アリルトリメチルシランおよび  $\text{TiCl}_4$  を添加する。この方法によつてアリル末端PIBが生成される。

本発明は、アリル基のような末端不飽和を有するポリイソブチレンの如き新規の末端官能性重合体の合成法に関する。本発明法の実施には、最初に単量体の重合を含む塩素官能性または塩素/オレフィンの混合官能性テレキリ (telechelic) 官能性イソブチレン、および同時に開始重合ができるかつトランスファー剤として作用する多官能性化合物で始める必要がある。この化合物に対して、用語「イニファー」を用いているが、これは開示剤 (initiator) とトランスファー (transfer) に由来する。イニファーは一般にモノまたはオリゴー第三有機塩化物、例えば  $(\text{CIC}(\text{CH}_3)_2\text{C})_x\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}$  (式中の x = 1、2 または 3) である、またはイニファーは  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$  のようなクロロ・オレフィンである。

従つて、本発明の目的は新規のテレキリ (telechelic) アリル末端ポリイソブチレン重合体を提供することである。本発明のもう 1 つの目的は、アリル不飽和の末端位置をもつポリイソブチレンの合成法を提供することである。

本発明は、1 つの反応器で 2 工程法において求電子置換による第三クロロ末端キヤツプドPIBのアリルトリメチルシランでのアリル化によるアリル末端PIBの調製法に

関する。本発明における「第三クロロ末端キヤツプドPIB」または「第三塩素化ポリイソブチレン」は塩素原子が結合している少なくとも 1 つの第三炭素原子を有するポリイソブチレン分子を意味する。さらに本発明は、PIB のプレポリマーが  $\text{BCl}_3$  とイニファーの存在下でイニファー法によつてイソブチレン (IB) から調製される方法に関する。IBをPIBに重合することによつて得られる反応混合体は急冷しないで、アリルトリメチルシランとフリーデルークラフツ型ルイス酸触媒、望ましくは  $\text{TiCl}_4$  との混合物を過剰に添加する。第三クロロ末端基に対して、IB の重合で残留する 3 倍 (モル) 過剰の  $\text{BCl}_3$  が  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  のアリル化活性を完全に破壊し、 $\text{SnCl}_4$  のアリル化活性を著しく低下させる。これに対して、 $\text{TiCl}_4$  のアリル化効率は本発明による  $\text{BCl}_3$  の存在によつて悪影響を受けない。 $\text{BCl}_3$  と塩化ジクミル・イニファーで調製された低分子量 ( $M_n=1,000 \sim 4,000$ ) の PIB は、ルイス酸の存在下で分子内シクロアルキル化を受けてインダニル末端基を生じるモノ反応末端を 10~30% 含みうる。しかしながら、本発明によつて、完全末端アルキル化およびインダニル末端基の生成がないことで、第三クロロ末端キヤツプド基に対して化学量論的にモルで 2~3 倍過剰のアリルトリメチルシランおよび  $\text{TiCl}_4$  を使用することが達成された。この方法によつてアリル末端PIB重合体を単離することができる。

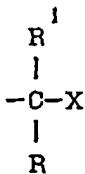
他の金属ハロゲン化物および金属錯体の使用は本発明の範囲に含まれる。本発明において作用する他のフリーデルークラフツ型ルイス酸金属触媒は、限定ではないがハロゲン化ジルコニウム、ハロゲン化バナジウム、ハロゲン化鉄および錯体、ハロゲン化アルミニウムおよびハロゲン化アルミニウム・アルキルを含む。

さらに、本発明はアリル末端ポリイソブチレン重合体の調製法に関する、該方法は三塩化ホウ素および四塩化チタン、四塩化ズズの存在下、または三塩化ホウ素の不在下で限定ではないが塩化ジエチル・アルミニウムの存在下で第三塩素化イソブチレンをアリルトリメチルシランと反応させることによつてアリル末端ポリイソブチレン重合体を生成することから成る。炭素原子 1~6 を有するアルキル基をもつた塩化アルキル・アルミニウムも本発明に作用する。式  $\Delta \text{R}^2\text{SiCH}_2\text{CR}^3\text{CH}_2$  (式中の  $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  は水素から成る基および炭素原子 1~6 を含有するアルキル基から成る群からそれぞれ選ぶ) の置換アリルシランでのポリイソブチレンのアリル化は本発明の範囲に含まれる。

本発明はさらにアリル末端ポリイソブチレン重合体の調製法に関する、そして該方法は、

(A) 三塩化ホウ素とイニファーの存在下で、塩化メチルとヘキサンの混合体中においてイソブチレンを重合する工程、前記イニファーは式  $\text{AY}_n$  [式中の A は 1~4 のリングを有する縮合および非縮合芳香族化合物、および 3~20 の炭素原子を有する線状および枝分れ脂肪族化合

物から成る群を選ぶ、Yは次式



によって表される、但しRおよびR<sup>1</sup>はそれぞれアルキルおよびアリールから成る群から選び、Xは塩素および臭素から成る群から選んだハロゲンである、そしてnは1～6の整数である]を有する化合物から選ぶ；

(B) 得られた反応混合物のヘキサン濃度を上げて、重合体の溶解度を改良する工程；

(C) 反応混合物にアリル官能性シランおよび四塩化チタンを添加することによって、ポリイソブチレンをアリル化する工程、ここでアリル官能性シランは式△R<sup>2</sup>SiCH<sub>2</sub>CR<sup>3</sup>CH<sub>2</sub> [式中のR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>はそれぞれ水素および1～6の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選ぶ]を有する化合物から成る群から選ぶ；

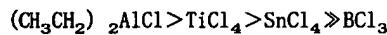
(D) 前記アリル化反応を進めて、完了させる工程；

(E) 反応混合物を塩基性水溶液中に注入する工程；および

(F) アリル末端ポリイソブチレン重合体を単離および精製する工程から成る。

ここでの用語アリル化の「完了」とは、ポリイソブチレンの主部がアリル化されるまで、アリル化反応を継続させることを意味する。

2,4,4-トリメチル-2-クロロペンタン (TMP-C1) のアリル化に対するフリーデルークラフツ型ルイス酸の効率は次の順序で低下することがわかつた：



フリーデルークラフツ型ルイス酸の触媒活性における差は反応温度が増す程増大した。温度を20℃から-70℃に下げるによつて収率が増した。-70℃におけるアリル化は、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AlCl、TiCl<sub>4</sub>またはSnCl<sub>4</sub>の存在下で、第三クロロ末端キヤツップド基に対して2倍過剰（モル）のアリルトリメチルシランを使用することによつて定量的であつた。フリーデルークラフツ型ルイス酸によるイオン化の程度は置換率を支配すると思われる。TiCl<sub>4</sub>は、BCl<sub>3</sub>の存在下で第三塩素化ポリイソブチレンに対して最も効率的なアリル化触媒であることが本発明によつて見出された。塩化ジエチルアルミニウムはBCl<sub>3</sub>の不在下ではTiCl<sub>4</sub>よりも少し効率がよかつたけれども、それはBCl<sub>3</sub>の存在下では不活性であつた。

TMP-C1でのアリルトリメチルシランの親電子触媒反応における劇的な溶媒作用も観察された。媒質の極性はCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>とヘキサンの混合物および純ヘキサンの使用によつて変つた。純ヘキサンにおけるモデル化合物TMP-C1の場合、アリル化は著しく抑制されるけれども、約30%CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、70%ヘキサンまたは純CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の存在下で

は、アリル化の効率は極めて高い。従つて、本発明の望ましい実施例は「1反応容器2工程式」PIBのアリル化であつて、IBをPIBに重合するために使用する約80%メチル/20%ヘキサンの反応媒体混合物は、ヘキサンを添加することによつて約45:55のCH<sub>3</sub>Cl:ヘキサンに変る。本発明のもう1つの望ましい実施態様はPIBの「2反応容器2工程式」アリル化であつて、IBのPIBへの重合に使用される80%塩化メチル/20%ヘキサン混合物が第2工程において45:55のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサンの溶媒組成に代る。従つて、ヘキサンの濃度は55～70重量%の範囲内の濃度に高めることができる。

#### 材 料

塩化ジエチルアルミニウム ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AlCl) は、Ethyl社（米国、ルイジアナ州Baton Rouge）から得た。三塩化ホウ素 (BCl<sub>3</sub>) はユニオンカーバイド社（米国、コネチカット州、ダンベリ）から得た。塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) はアルドリツヒ社（米国、ウイスコン州、ミルウォーキー）から入手した。塩化スズ (SnCl<sub>4</sub>) はフイツシャー社（米国、ペンシルバニア州、ピッツバーグ）から入手した。アリルトリメチルシランはPetrarch System社（米国、ペンシルバニア州、プリストール）から入手した。クロロPIBはケネディらの半連続イニファー法 (J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18, 1523, 1980) によつて調製した。

#### 実施例

実施例1：「1反応容器2工程式」クロロPIBのアリル化培養管内において、0.000281モルの塩化パラジクミル、0.00154モルのBCl<sub>3</sub>の塩化メチル80部とヘキサン20部の溶液25mlにイソブチレン0.0224モルを通すことによつて-80℃で60分間イソブチレンを重合させた。1時間後、その溶媒組成をヘキサンを添加することによつて45:55のCH<sub>3</sub>Cl:ヘキサンになるように変えた。反応を急冷しないで、塩化クミルの第三クロロ基に対してモルで約2倍過剰のアリルトリメチルシラン (0.00109モル) とTiCl<sub>4</sub> (0.000702モル) を-80℃で同時に添加した。60分後、その系を0℃において飽和NaHCO<sub>3</sub>の溶液に注入した。アリル化重合体はアセトンで沈殿させ、ろ過によつて単離し、乾燥そしてCCl<sub>4</sub>に溶解させた。プロトンNMRスペクトルは98%ビス・アリル-PIBの生成を確認した。GPCは数平均分子量3700を示した。

#### 実施例2：単離および精製クロロPIBのアリル化

クロロPIBはケネディらの半連続イニファー法 (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 1523, 1980) によつて調製した。約0.5gの第三クロロ末端PIBを5mlのジクロロメタンに溶解して、テフロン止めコツクを備えた50mlのガラス反応器の入れた。第三クロロ末端基に対してモルで3～5倍過剰のアリルトリメチルシランを窒素雰囲気下、注入器で添加した。反応は、窒素雰囲下モルで2～3倍過剰のTiCl<sub>4</sub>ルイス酸を注入器で添加することによつて開始した。均一な装入物を時々かくはんした、そして25～75分

後の飽和 $\text{NaHCO}_3$ 溶液(25ml)に注入した。有機相を分離し、無水 $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥し、揮発物質は真空中で蒸発させた。残留ポリマモは少量のヘキサン(約2ml)に溶解させ、アセトンで沈殿させ、分離し、アセトンで洗浄、そして揮発物質は真空中で一晩蒸発させることによって除去した。乾燥重合体は $\text{CCl}_4$ (20~30%)に溶解させ、プロトンNMR分析にかけて、アリルPIBの生成を確認した。

実施例3: クロロPIBの本来の位置におけるアリル化  
イソブチレンの重合は、培養管内において0.063モル/ $\text{dm}^3$ 塩化クミル、0.065~0.180モル/ $\text{dm}^3$ のアリルトリメチルシランおよび1.2モル/ $\text{dm}^3$ のイソブチレンのかくはん溶液22mlに $\text{BCl}_3$ 0.80mlを迅速に添加することによって行った。その反応は予め急冷したメタノール数mlの添加によって終結させ、沈殿したアリル末端PIB重合体を単離した。

実施例4: 「2反応容器2工程式」クロロPIBの $\text{TiCl}_4$ 触媒アリル化

培養管において0.000562モルのパラー塩化ジクミル、0.00308モルの $\text{BCl}_3$ の80部の塩化メチルと20部のヘキサンとの溶液25mlにイソブチレン(0.0224モル)を-80°Cで60分間通すことによってイソブチレンを重合させた。1時間後、その反応を終結し、クロロ-PIBを単離し、洗浄して残留 $\text{BCl}_3$ を除去した。次に、クロロ-PIB1.0gを4

5/55 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ヘキサンの溶媒組成物10mlに取つた。塩化クミルの第三クロロ基に対してモルで4倍過剰のアリルトリメチルシラン(0.00422モル)と $\text{TiCl}_4$ (0.00236モル)を-80°Cで同時に添加した。60分後、その系を0°Cの飽和 $\text{NaHCO}_3$ (50ml)の溶液に注入した。アリル化重合体をアセトンで沈殿させ、ろ過により単離し、乾燥そして $\text{CCl}_4$ に溶解させた。プロトンNMRスペクトルはビス・アリル-PIBの生成を確認した。

実施例5: 「2反応器2工程式」クロロPIBの塩化ジメチル・アルミニウム触媒アリル化

培養管において、0.0562のパラー塩化ジクミル、0.00308モルの $\text{BCl}_3$ の80部塩化メチルと20部のヘキサン溶液25mlにイソブチレン(0.0224モル)を180で1時間かけて通すことにより、イソブチレンを重合させた。1時間後、その反応を終結させ、クロロ-PIBを単離し、洗浄して全ての残留 $\text{BCl}_3$ を除去した。次に、45/55 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ヘキサンの溶媒10mlにクロロ-PIB1.0gを取つた。塩化クミルの第三クロロ基に対してモルで3倍過剰のアリルトリメチルシラン(0.00314モル)と塩化ジメチルアルミニウム(0.00218モル)を-80°Cで同時に添加した。60分後、その系を0°Cの飽和 $\text{NaHCO}_3$ の溶液50mlに注入した。アリル化重合体はアセトンで沈殿させ、ろ過により単離し、乾燥そして $\text{CCl}_4$ 中に溶解させた。プロトンNMRスペクトルはビス・アリル-PIBの生成を確認した。

---

#### フロントページの続き

(72)発明者 アントニイ・ポツプ・ライト  
アメリカ合衆国ミシガン州ロデス・ジェフ  
アーソン・ロード7300